

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-139435

(43)Date of publication of application : 02.06.2005

(51)Int.Cl.

C08L 75/04
B32B 27/40
C08G 18/30
C08K 5/17
C09D 5/00
C09D 7/12
C09D175/04

(21)Application number : 2004-294954

(71)Applicant : MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 07.10.2004

(72)Inventor : UCHIDA TAKASHI
TAWA TSUTOMU
SHIRAKI HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 2003354573 Priority date : 15.10.2003 Priority country : JP

(54) AQUEOUS POLYURETHANE RESIN COMPOSITION AND LAMINATED FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous polyurethane resin composition excellent in gas barrier properties, and to provide a laminated film (or a laminated product).

SOLUTION: This aqueous polyurethane resin composition contains (i) a polyurethane resin containing urethane groups and urea groups in a concentration of ≥ 15 wt.% (for example, 25–60 wt.%) in total and having acid groups and (ii) a polyamine compound capable of combining with the acid groups. The polyurethane resin (i) is obtained by reacting (A) an aromatic, araliphatic, or alicyclic polyisocyanate with (B) a polyhydroxycarboxylic acid or a polyhydroxysulfonic acid, together with at least one component selected from (C) a 2–8C alkylene glycol and (D) a chain extender (a diamine, hydrazine, and a hydrazine derivative), and is neutralized with a neutralizer. The polyurethane resin (i) may comprise an aqueous dispersion or an aqueous solution. The laminated film with high gas barrier properties is obtainable by coating a base film with the aqueous polyurethane resin composition.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-139435

(P2005-139435A)

(43) 公開日 平成17年6月2日(2005. 6. 2)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 75/04
B32B 27/40
C08G 18/30
C08K 5/17
C09D 5/00

F 1

C08L 75/04
B32B 27/40
C08G 18/30
C08K 5/17
C09D 5/00

テーマコード(参考)

4 F 100
4 J 002
4 J 034
4 J 038

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 23 頁) 最終頁に統ぐ

(21) 出願番号

特願2004-294954 (P2004-294954)

(22) 出願日

平成16年10月7日 (2004. 10. 7)

(31) 優先権主張番号

特願2003-354573 (P2003-354573)

(32) 優先日

平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(33) 優先権主張国

日本国 (JP)

(71) 出願人

501140544

三井武田ケミカル株式会社
東京都港区東新橋一丁目5番2号

(74) 代理人

100090686

弁理士 鍾田 充生

(72) 発明者

内田 隆

大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号
三井武田ケミカル株式会社研究所内

(72) 発明者

田和 努

大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号
三井武田ケミカル株式会社研究所内

(72) 発明者

白木 寛之

大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号
三井武田ケミカル株式会社研究所内

最終頁に統ぐ

(54) 【発明の名称】水性ポリウレタン樹脂組成物及び積層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 ガスバリア性に優れた水性ポリウレタン樹脂組成物および積層フィルム(又は積層体)を提供する。

【解決手段】 水性ポリウレタン樹脂組成物は、(i)ウレタン基およびウレア基濃度の合計が15重量%以上(例えば、25~60重量%)であり、かつ酸基を有するポリウレタン樹脂と、前記酸基と結合可能な(ii)ポリアミン化合物とを含む。ポリウレタン樹脂(i)は、下記(A)芳香族、芳香脂肪族又は脂環族ポリイソシアネートと、(B)ポリヒドロキシカルボン酸又はポリヒドロキシスルホン酸と、(C)C₂₋₈アルキレンギリコール及び(D)鎖伸長剤(ジアミン、ヒドラジン及びヒドラジン誘導体)から選択された少なくとも一方の成分との反応により得られ、かつ中和剤で中和されている。ポリウレタン樹脂(i)は、水性ディスパージョン又は水溶液であってもよい。基材フィルムに水性ポリウレタン樹脂組成物を塗布することにより、高いガスバリア性の積層フィルムを得ることができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) ウレタン基およびウレア基濃度の合計が 15 重量% 以上であり、かつ酸基を有するポリウレタン樹脂と、(ii) ポリアミン化合物とを含む水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 2】

ポリウレタン樹脂 (i) が、少なくとも (A) ポリイソシアネート化合物と (B) ポリヒドロキシ酸との反応により得られ、かつ中和剤で中和されており、前記ポリイソシアネート化合物 (A) が、芳香族、芳香脂肪族および脂環族ポリイソシアネートの群から選択された少なくとも一種を含む請求項 1 記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 3】

ポリウレタン樹脂 (i) が、下記 (A) 成分と、(B) 成分と、(C) 成分及び (D) 成分から選択された少なくとも一方の成分との反応により得られ、ウレタン基およびウレア基濃度の合計が 25 ~ 60 重量% であり、かつ中和剤で中和された請求項 1 記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

(A) 芳香族、芳香脂肪族および脂環族ポリイソシアネートの群から選択された少なくとも一種を 30 重量% 以上含むポリイソシアネート化合物

(B) ポリヒドロキカルボン酸及びポリヒドロキシカルボン酸の群から選択された少なくとも一種の有機酸

(C) 炭素数 2 ~ 8 のポリオールを 90 重量% 以上含むポリオール化合物

(D) ポリアミン、水、ヒドラジン及びヒドラジン誘導体の群から選択された少なくとも一種の鎖伸長剤。

【請求項 4】

鎖伸長剤が、ジアミン、ヒドラジン及びヒドラジン誘導体から選択された少なくとも一種である請求項 3 記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 5】

ポリウレタン樹脂 (i) の (A) ポリイソシアネート化合物が、キシリレンジイソシアネートおよび水添キシリレンジイソシアネートから選択された少なくとも一種を 20 重量% 以上含むポリイソシアネートである請求項 2 又は 3 記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 6】

ポリウレタン樹脂 (i) が水に分散した水性ディスパージョンである請求項 1 又は 2 記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 7】

ポリウレタン樹脂 (i) が水に溶解した水溶液である請求項 1 又は 2 記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 8】

ポリアミン化合物 (ii) が、ポリウレタン樹脂 (i) の酸基と結合可能である請求項 1 記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 9】

ポリアミン化合物 (ii) のアミン価が 100 ~ 1900 mg KOH / g であり、ポリウレタン樹脂 (i) とポリアミン化合物 (ii) との割合が、酸基と塩基性窒素原子との当量比として、10 / 1 ~ 1 / 10 である請求項 1 記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載のポリウレタン樹脂組成物で構成されたコーティング剤用水性樹脂組成物。

【請求項 11】

基材フィルムの少なくとも片面に、請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載のポリウレタン樹脂組成物で構成された被覆層が積層されている積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスバリア性及びプラスチックなどの基材への密着性に優れた水性ポリウレタン樹脂組成物（又はコーティング組成物又はコーティング剤用水性樹脂組成物）、この組成物を基材にコーティング又は積層したコーティングフィルム（又は積層フィルム）に関する。

【背景技術】

【0002】

ガスバリア性フィルムおよびそれを用いた包装材は既に知られている。最も優れた酸素ガスバリア性を有する包装材としてはアルミニウム箔が知られているが、アルミニウム箔単独では耐ピンホール性が弱いため、特殊な用途を除いては使用できず、殆どラミネートフィルムの中間層として使用される。アルミニウム箔を含むラミネートフィルムのガスバリア性は非常に優れているが、不透明のため内容物を視認できないだけでなく、確実にヒートシールされたか否か判断するのが難しい。

【0003】

酸素ガスバリア性フィルムとして、ポリ塩化ビニリデン又は塩化ビニリデン共重合体（以下、単にPVDCという）のフィルムおよびコーティングフィルムが知られている。特にPVDCのコーティングフィルムは、酸素ガスおよび水蒸気のバリア性の高い積層フィルムとして知られている。PVDCは吸湿性が殆どなく、高湿度下でも高いガスバリア性を有するため、湿度に關係なく種々のコーティング用の基材フィルムが使用できる。例えば、二軸延伸ポリプロピレン（以下、単にOPPという）、二軸延伸ナイロン（以下、単にONという）、二軸延伸ポリエステル（以下、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートを単にPETという）、セロハンなどのフィルムが使用されている。そして、ラミネートされたフィルムはガスバリア性を生かし、乾燥品及び水物（温潤収容物）を問わず、種々の食品包装に利用されている。これらの包装材料は利用された後、通常、家庭からは一般廃棄物として廃棄されるが、PVDCは燃焼により有害なガスを生じ、さらには低温での焼却により発ガン性の強い有機塩素化合物を発生させる原因ともなっている。このことから、PVDCから他の材料への移行が強く望まれている。しかし、性能やコスト面から、このPVDCに代わる素材はまだ現れていないのが現状である。

【0004】

例えば、酸素ガスバリアフィルムとして、ポリビニルアルコール（以下、単にPVAという）系フィルムも知られている。PVAフィルムは吸湿の少ない状態では非常に優れた酸素ガスバリア性を有する。しかし、吸湿性が大きく、相対湿度が70%を越えると、酸素ガスバリア性は急激に低下し、内容物が乾燥物に限定されている。PVAの吸湿性を改良するため、エチレンと共に重合させてエチレン-ビニルアルコール共重合体（以下、単にEVOHという）を形成する方法、PVAのアルコールの一部を変性して耐水化する方法などが検討されている。特開平4-345841号公報（特許文献1）には、アルコキシラン、シランカップリング剤およびPVAをゾル-ゲル法によって重結合させ、生成した複合ポリマーを、熱可塑性樹脂の基材フィルムに積層した積層フィルムが提案されている。しかし、何れの方法で得られた樹脂も満足する性能には至っていない。

【0005】

また、特開平1-252631号公報（特許文献2）には、脂肪族ジカルボン酸と4,4'-メチレンビス（フェニルイソシアネート）とを反応させて得られるポリアミドで構成されたガスバリア性包装材が開示され、このフィルムが高湿度側で優れたガスバリア性を示すことが開示されている。特開平10-140072号公報（特許文献3）には、ポリアリルアルコールで構成されたガスバリアコーティング用水性分散液、および基材に前記水性分散液の皮膜層を形成した多層構造体が開示され、優れたガスバリア性及び透明性を示すことが開示されている。しかし、これらのフィルムでも、高湿度下におけるガスバリア性や耐水性において充分に満足する性能に至っていない。

【0006】

最近、無機酸化物のフィルムへの蒸着により高度な酸素ガスバリア性を有するフィルム

も生産されている。例えば、特公昭53-12953号公報（特許文献4）には、フレキシブルプラスチックフィルムの少なくとも片面に酸化珪素を厚さ100～3000Åに蒸着して透明薄膜層を形成し、耐透湿気性と耐透湿性を有する透明フィルムが開示されている。特開昭62-179935号公報（特許文献5）には、透明プラスチック基体上に、非結晶性の酸化アルミニウム薄層を形成した包装用フィルムが開示されている。しかし、無機酸化物系のフィルムは、物理蒸着や化学蒸着などの方法を利用するため、基材フィルム自身に耐久性が要求され、限られた基材にしか適用されていない。また、無機酸化物であるため柔軟性が低く、フィルムの二次加工に伴ってクラックなどが生じやすくガスバリア性の低下を生じるケースもある。

【0007】

特開平6-220221号公報（特許文献6）には、ポリビニルアルコールとポリ（メタ）アクリル酸とを重量比95:5～20:80で含有する混合物から形成されたフィルムであり、30℃及び80%相対湿度の条件下で測定した酸素透過係数が $1.25 \times 10^{-3} \text{ m}^1 \text{ (S T P)} \cdot \text{cm} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm} (\text{Pa})$ 以下であるガスバリア性フィルムが開示されている。この文献には、前記混合物からフィルムを形成し、次いでフィルムを特定の条件（例えば、100～250℃）で熱処理し、ガスバリア性フィルムを得ることも記載されている。しかし、高温で熱処理する必要があるため、前記混合物を塗布する基材が大きく制約され、例えば、汎用的に使用されているポリプロピレンフィルムなどには適用できない。

【0008】

特許第3275432号明細書（特許文献7）には、（A）アミノ基含有シラン化合物と、（B）このシラン化合物のアミノ基又はアルコキシ基と反応しうる官能基を分子内に2個以上有する有機化合物との反応生成物で構成された反応性化合物、陰イオン性界面活性剤及び水を含むガスバリア用水系表面処理用組成物が開示されている。この文献には、（A）アミノ基含有シラン化合物と（B）前記有機化合物と（C）有機金属化合物との反応生成物を用いてもよいこと、これらの反応生成物の加水分解反応生成物を用いてもよいことも記載されている。しかし、この組成物は陰イオン性界面活性剤を含むため、ガスバリア性を大きく向上させることが困難である。

【0009】

特開2001-98047号公報（特許文献8）には、ジイソシアネート成分とC₂₋₈アルキレングリコールとの反応で得られ、ウレタン基およびウレア基濃度の合計が15重量%以上であるガスバリア性ポリウレタン樹脂が開示されている。この文献には、ジメチロールプロピオノン酸などのジヒドロキシカルボン酸とアルキレングリコールとを反応させ、生成したプレポリマーをアミンで中和し、ジアミンやヒドラジンなどの鎖伸長剤で鎖伸長させ、水性分散体を得ることも記載されている。この文献に記載のウレタン系樹脂を用いると、ガスバリア性を向上できる。しかし、前記ウレタン系樹脂には、さらに高いガスバリア性及び基材に対する密着性が要望されている。特に、環境汚染の虞がなく、安全性及び衛生性などの観点から、水性ウレタン系樹脂において、耐溶剤性、耐水性とともに、さらに高いガスバリア性が要望されている。

【特許文献1】特開平4-345841号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開平1-252631号公報（特許請求の範囲、発明の効果の欄）

【特許文献3】特開平10-140072号公報（特許請求の範囲、発明の効果の欄）

【特許文献4】特公昭53-12953号公報（特許請求の範囲）

【特許文献5】特開昭62-179935号公報（特許請求の範囲）

【特許文献6】特開平6-220221号公報（特許請求の範囲）

【特許文献7】特許第3275432号明細書（特許請求の範囲）

【特許文献8】特開2001-98047号公報（特許請求の範囲、段落番号[0035]～[0039]、[0076]～[0079]）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従って、本発明の目的は、酸素、水蒸気、香気成分などに対するガスバリア性に優れた水性ポリウレタン樹脂組成物、およびこの樹脂組成物を含む積層フィルム（又は積層体）を提供することにある。

【0011】

本発明の他の目的は、耐溶剤性、耐水性とともに、高湿度下でも高いガスバリア性を有する水性ポリウレタン樹脂組成物およびこの組成物を用いた積層フィルムを提供することにある。

【0012】

本発明のさらに他の目的は、環境汚染の虞れがなく、耐溶剤性、耐水性、塗工作業性、基材フィルムに対する密着性、印刷インキに対する密着性などの包装材料としての加工適性に優れた樹脂組成物およびこの樹脂組成物を用いた積層フィルム（又は積層体）を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定のウレタン基及びウレア基濃度と酸価とを有するポリウレタン樹脂と、ポリアミン化合物とを組み合わせて水性ポリウレタン樹脂組成物を構成すると、環境汚染の虞れがなく、ガスバリア性の高いフィルム素材が得られることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0014】

すなわち、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、(i) ウレタン基およびウレア基濃度の合計が 15 重量%以上（例えば、25～60 重量%）であり、かつ酸基を有するポリウレタン樹脂と、(ii) ポリアミン化合物とを含んでいる。前記ポリウレタン樹脂 (i) は、少なくとも (A) ポリイソシアネート化合物と (B) ポリヒドロキシ酸との反応により得ることができ、通常、中和剤で中和されている。ポリイソシアネート化合物 (A) は、芳香族、芳香脂肪族および脂環族ポリイソシアネートの群から選択された少なくとも一種を含んでいてもよい（例えば、芳香族、芳香脂肪族および脂環族ポリイソシアネートの群から選択された少なくとも一種を 30 重量%以上含んでいてもよい）。(B) ポリヒドロキシ酸としては、例えば、ポリヒドロキカルボン酸及びポリヒドロキシルホン酸の群から選択された少なくとも一種の有機酸が使用できる。前記ポリウレタン樹脂 (i) は、さらに他の成分との反応により得られた共重合体であってもよく、例えば、前記 (A) 成分と、(B) 成分と、(C) 炭素数 2～8 のポリオールで構成されたポリオール成分（例えば、炭素数 2～8 のポリオールを 90 重量%以上含むポリオール化合物）及び (D) 鎮伸長剤成分から選択された少なくとも一方の成分との反応により得ることもできる。前記 (A) ポリイソシアネート化合物は、キシリレンジイソシアネートおよび水添キシリレンジイソシアネートから選択された少なくとも一種で構成されたポリイソシアネート（例えば、キシリレンジイソシアネートおよび水添キシリレンジイソシアネートから選択された少なくとも一種を 20 重量%以上の割合で含むポリイソシアネート）であってもよい。前記鎮伸長剤は、例えば、ジアミン、水、ヒドラジン及びヒドラジン誘導体から選択された少なくとも一種であってもよい。このようなポリウレタン樹脂 (i) は、水に分散した水性ディスパージョンであってもよく、水に溶解した水溶液であってもよい。

【0015】

前記ポリアミン化合物 (ii) のアミン価は 100～1900 mg KOH/g 程度であってもよく、ポリウレタン樹脂 (i) とポリアミン化合物 (ii) との割合は、酸基と塩基性窒素原子（又はアミノ基）との当量比として、10/1～1/10 程度の範囲から選択できる。

【0016】

ポリアミン化合物 (ii) は、ポリウレタン樹脂 (i) の酸基と結合可能である。すなわち、高濃度のウレタン基及びウレア基を含有するポリウレタン樹脂の酸基とポリアミン化合物のアミノ基とをイオン結合させることにより高度に架橋させて酸素、水蒸気または香

気成分などに対するガスバリア性に優れた積層体を形成するのに有用である。

【0017】

さらに、前記中和剤とポリアミン化合物とは種々の組み合わせで使用できるが、前記中和剤をアンモニア及びアミン類から選択された揮発性塩基で構成し、前記中和剤よりも塩基性が強いポリアミン化合物(ii)を用いると、中和剤の遊離化又は揮散を促進でき、ポリアミン化合物(ii)によるポリウレタン樹脂の架橋を促進できる。

【0018】

本発明は、前記ポリウレタン樹脂組成物で構成されたコーティング剤用水性樹脂の他、基材フィルムの少なくとも片面に、前記ポリウレタン樹脂組成物で構成された被覆層が積層されている積層フィルム(又は積層体)も含む。

10

【0019】

なお、本明細書において、ポリアミン化合物(ii)について、アミノ基($-NH_2$)の窒素原子、イミノ基($>NH$)の窒素原子及び第三級窒素原子($\equiv N$)を単に塩基性窒素原子と総称する場合がある。また、イオン結合(又は塩形成反応による結合)及び共有結合(アミド結合形成反応、イミド結合形成反応などによる共有結合)を含めて単に「結合」という場合がある。

【発明の効果】

【0020】

本発明では、ウレタン基及びウレア基の濃度が高く、しかも酸基を有するポリウレタン樹脂とポリアミン化合物とを組み合わせているため、水性ポリウレタン樹脂組成物であっても、高いガスバリア性(酸素、水蒸気、香気成分などに対するガスバリア性)を実現できる。また、ポリアミン化合物によるポリウレタン樹脂の架橋を利用して、耐溶剤性、耐水性とともに、高湿度下でも高いガスバリア性を得ることができる。さらに、水性組成物であるため、環境汚染の虞れがなく、耐溶剤性、耐水性、塗工作業性、基材フィルムに対する密着性、印刷インキに対する密着性などの包装材料としての加工適性に優れている。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、アニオン性自己乳化型ポリウレタン樹脂を構成しており、(i)ウレタン基およびウレア基の合計濃度が高く、かつ酸基を有するポリウレタン樹脂(又は水性ポリウレタン樹脂)と、(ii)ポリアミン化合物とを含んでいる。

30

【0022】

【ポリウレタン樹脂】

ポリウレタン樹脂のウレタン基およびウレア基(尿素基)の合計濃度は、ガスバリア性の観点から、15重量%以上(例えば、20~60重量%)、好ましくは25~60重量%(例えば、30~55重量%)、さらに好ましくは35~55重量%(特に35~50重量%)程度である。なお、ウレタン基濃度及びウレア基濃度とは、ウレタン基の分子量(59g/当量)又はウレア基の分子量(一级アミノ基(アミノ基):58g/当量、二级アミノ基(イミノ基):57g/当量)を、繰り返し構成単位構造の分子量で除した値を意味する。なお、混合物を用いる場合、ウレタン基およびウレア基の濃度は、反応成分の仕込みベース、すなわち、各成分の使用割合をベースとして算出できる。

40

【0023】

ポリウレタン樹脂(アニオン性自己乳化型ポリウレタン樹脂)の酸基としては、カルボキシル基、スルホン酸基などが例示できる。酸基は、ポリウレタン樹脂の末端又は側鎖(特に少なくとも側鎖)に位置していてもよい。この酸基は、通常、中和剤(塩基)により中和可能であり、塩基と塩を形成していてもよい。なお、酸基は、ポリアミン化合物(ii)のアミノ基(イミノ基又は第三級窒素原子)と結合可能である。

【0024】

ポリウレタン樹脂の酸価は、水溶性又は水分散性を付与できる範囲で選択でき、通常、5~100mgKOH/g、好ましくは10~70mgKOH/g(例えば、10~60

50

mg KOH/g ）、さらに好ましくは15～60 mg KOH/g （例えば、16～50 mg KOH/g ）程度である。

【0025】

ポリウレタン樹脂は、通常、少なくとも剛直な単位（炭化水素環で構成された単位）と短鎖単位（例えば、炭化水素鎖で構成された単位）とを有している。すなわち、ポリウレタン樹脂の繰り返し構成単位は、通常、ポリイソシアネート成分、ポリヒドロキシ酸成分、ポリオール成分や鎖伸長剤成分（特に、少なくともポリイソシアネート成分）に由来して、炭化水素環（芳香族及び/又は非芳香族炭化水素環）を含んでいる。ポリウレタン樹脂の繰り返し単位における炭化水素環単位の割合は、10～70重量%、好ましくは15～65重量%、さらに好ましくは20～60重量%程度である。

10

【0026】

ポリウレタン樹脂の数平均分子量は、800～1,000,000、好ましくは800～200,000、さらに好ましくは800～100,000程度の範囲から選択できる。

【0027】

ポリウレタン樹脂は、ガスバリア性を高めるため、結晶性であってもよい。また、ポリウレタン樹脂のガラス転移点は、100°C以上（例えば、100～200°C程度）、好ましくは110°C以上（例えば、110～180°C程度）、さらに好ましくは120°C以上（例えば、120～150°C程度）である。

【0028】

ポリウレタン樹脂はガスバリア性が高く、ポリウレタン樹脂の酸素透過度（単位 $\text{m}^1/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ 、温度20°Cおよび湿度80%RH）は、厚み5 μm において、例えば、200以下（例えば、10～200）、好ましくは120以下（例えば、20～100）であり、10～80程度であってもよい。

20

【0029】

また、本発明では、水性ポリウレタン樹脂でありながら湿度依存性が小さく、50%RHにおける酸素透過度と80%RHにおける酸素透過度との比は、前者/後者=1/1～1/3、好ましくは1/1～1/2.5、さらに好ましくは1/1～1/2程度である。そのため、湿度による影響をあまり受けず、高湿度下においても優れたガスバリア性を示す。

30

【0030】

このようなポリウレタン樹脂(i)は、少なくとも(A)ポリイソシアネート化合物（特にジイソシアネート化合物）と(B)ポリヒドロキシ酸（例えば、ポリヒドロキシアルカン酸、特にジヒドロキシ酸）との反応により得ることができる。ポリウレタン樹脂(i)は、前記(A)成分及び(B)成分に加えて、(C)ポリオール成分（特にアルキレングリコールなどのジオール成分）及び(D)鎖伸長剤（特に二官能性鎖伸長剤）から選択された少なくとも一種の成分との反応により得ることもできる。

【0031】

(A) ポリイソシアネート化合物

ポリイソシアネート化合物には、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネートなどが含まれる。ポリイソシアネート化合物としては、通常、ジイソシアネート化合物が使用される。

40

【0032】

芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート（2,4-または2,6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物）(TDI)、フェニレンジイソシアネート(m-, p-フェニレンジイソシアネートもしくはその混合物)、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(4,4'-、2,4'-、または2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートもしくはその混合物)(MDI)、4,4'-トルイジンジイソシアネート(TODI)、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネートなどが例示できる。

50

【0033】

芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、キシリレンジイソシアネート（1, 3-または1, 4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物）（XDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（1, 3-または1, 4-テトラメチルキシリレンジイソシアネートもしくはその混合物）（TMXDI）、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼンなどが例示できる。

【0034】

脂環族ジイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート（1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート）、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロジイソシアネート、IPDI）、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（4, 4'-、2, 4'-又は2, 2'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート））（水添MDI）、メチルシクロヘキサンジイソシアネート（メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート）、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（1, 3-または1, 4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンもしくはその混合物）（水添XDI）などを挙げることができる。

【0035】

脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート）、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-又は2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカブエートなどを挙げることができる。

【0036】

ポリイソシアネート化合物（特にジイソシアネート化合物）（A）としては、炭化水素環を有する化合物を含むポリイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。このような化合物としては、例えば、芳香族、芳香脂肪族および脂環族ポリイソシアネート（特にジイソシアネート）などが挙げられる。より具体的には、ジイソシアネート成分のうち芳香族ジイソシアネートとしては、TDI、MDI、NDIなどが好ましく、芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、XDI、TMXDIなどが好ましく、脂環族ジイソシアネートとしては、IPDI、水添XDI、水添MDIなどが好ましい。ガスバリア性の観点からは、芳香族ジイソシアネート（TDI、MDI、NDIなど）、芳香脂肪族ジイソシアネート（XDI、TMXDIなど）および脂環族ジイソシアネート（IPDI、水添XDI、水添MDIなど）が好ましく、特に、MDI、XDI、水添XDIなどが好ましい。これらのポリイソシアネート化合物は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0037】

芳香族、芳香脂肪族および脂環族ポリイソシアネートから選択された少なくとも一種のポリイソシアネート化合物の含有量は、ポリイソシアネート化合物（A）全体に対して、30重量%以上（30～100重量%、好ましくは50～100重量%、さらに好ましくは70～100重量%）である。

【0038】

特に、ポリイソシアネート化合物は、キシリレンジイソシアネートおよび水添キシリレンジイソシアネートから選択された少なくとも一種を含むのが好ましい。キシリレンジイソシアネート及び/又は水添キシリレンジイソシアネートの割合は、通常、ポリイソシアネート化合物（A）全体に対して10重量%以上（10～100重量%）の範囲から選択でき、通常、20重量%以上（20～100重量%、好ましくは25～100重量%、さらに好ましくは30～100重量%）である。

【0039】

これらのジイソシアネート成分は単独でまたは2種以上組み合わせて使用でき、さらに

必要に応じて3官能以上のポリイソシアネートを併用することもできる。

【0040】

(B) ポリヒドロキシ酸

ポリヒドロキシ酸には、カルボン酸やスルホン酸、特に、ポリヒドロキシカルボン酸及びポリヒドロキシスルホン酸から選択された少なくとも一種の有機酸が使用できる。

【0041】

ポリヒドロキシカルボン酸（特にジヒドロキシカルボン酸）としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、2,2-ジメチロールヘキサン酸などのジヒドロキシC₂₋₁₀アルカンカルボン酸、ジオキシマレイン酸などのジヒドロキシC₄₋₁₀アルカン-ポリカルボン酸又はジヒドロキシC₄₋₁₀アルケン-ポリカルボン酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸などのジヒドロキシC₆₋₁₀アレーンカルボン酸などが例示できる。これらのポリヒドロキシ酸は単独または2種以上組み合わせて使用できる。好ましいポリヒドロキシ酸は、ポリヒドロキシアルカンカルボン酸、特にジヒドロキシアルカン酸、例えば、ジヒドロキシC₂₋₈アルカンカルボン酸である。

【0042】

ポリヒドロキシスルホン酸（特にジヒドロキシスルホン酸）としては、ジヒドロキシブタン-2-スルホン酸などのジヒドロキシC₂₋₁₀アルカンスルホン酸、3,5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸などのジヒドロキシ芳香族スルホン酸などが例示できる。これらのポリヒドロキシスルホン酸も単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0043】

なお、前記ポリヒドロキシ酸は、塩の形態で使用してもよい。ポリヒドロキシ酸の塩としては、例えば、アンモニウム塩、アミン塩（トリアルキルアミン塩など）、金属塩（ナトリウム塩など）などが例示できる。

【0044】

ポリウレタン樹脂（i）は、少なくとも（A）成分及び（B）成分との反応により得ることができる。なお、ポリウレタン樹脂（i）の酸価は、前記ポリヒドロキシ酸（B）の使用量により調整できる。そのため、ポリイソシアネート化合物との反応において、ポリヒドロキシ酸はポリオール成分及び鎖伸長剤成分の全体に対して100モル%の割合で使用してもよいが、ポリオール成分及び/又は鎖伸長剤成分と組み合わせて使用する場合が多い。ポリヒドロキシ酸の使用量は、通常、ポリヒドロキシ酸、ポリオール成分及び鎖伸長剤成分の全体に対して、1～70モル%、好ましくは2～50モル%（例えば、5～50モル%）程度の範囲から選択できる。

【0045】

(C) ポリオール成分

ポリオール成分（特にジオール成分）としては、低分子量のグリコールからオリゴマーまで用いることはできるが、ガスバリア性の観点から、通常、アルキレングリコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘプタンジオール、オクタンジオールなどの直鎖状又は分岐鎖状C₂₋₁₀アルキレングリコール）、（ポリ）オキシC₂₋₄アルキレングリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコールなど）などの低分子量グリコールが使用される。好ましいグリコール成分は、C₂₋₈ポリオール成分〔例えば、C₂₋₆アルキレングリコール（特に、エチレングリコール、1,2-または1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール）など〕、又はトリオキシC₂₋₃アルキレングリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなど）であり、特に好ましいジオール成分はC₂₋₈アルキレングリコール（特にC₂₋₆アルキレングリコール）である。

【0046】

これらのジオール成分は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。さらに必要に応

10

20

30

40

50

じて、芳香族ジオール（例えば、ビスフェノールA、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、1, 3-又は1, 4-キシリレンジオールもしくはその混合物など）、脂環族ジオール（例えば、水添ビスフェノールA、水添キシリレンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノールなど）などの低分子量ジオール成分を併用してもよい。さらに、必要により、3官能以上のポリオール成分、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどのポリオール成分を併用することもできる。

【0047】

ポリオール成分は、少なくともC₂₋₈ポリオール成分〔特に、C₂₋₆アルキレングリコール〕を含むのが好ましい。ポリオール成分全体に対するC₂₋₈ポリオール成分〔特に、C₂₋₆アルキレングリコール〕の割合は、50～100重量%程度の範囲から選択でき、通常、70重量%以上（70～100重量%）、好ましくは80重量%以上（80～100重量%）、さらに好ましくは90重量%以上（90～100重量%）である。

【0048】

(D) 鎮伸長剤

鎮伸長剤には、ポリアミン、水、ヒドラジン及びヒドラジン誘導体の群から選択された少なくとも一種が使用でき、通常、活性水素原子を有する窒素含有化合物、特に、ジアミン、ヒドラジン及びヒドラジン誘導体から選択された少なくとも一種が使用される。

【0049】

鎮伸長剤としてのジアミン成分としては、例えば、脂肪族アミン（例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミンなどのC₂₋₁₀アルキレンジアミンなど）、芳香族アミン（例えば、m-又はp-フェニレンジアミン、1, 3-または1, 4-キシリレンジアミンもしくはその混合物など）、脂環族アミン（例えば、水添キシリレンジアミン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、イソホロンジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタンなど）、ヒドロキシル基含有ジアミン（2-[（2-アミノエチル）アミノ]エタノール、2-アミノエチルアミノプロパノール、3-アミノプロピルアミノエタノールなどのアミノC₂₋₆アルキルアミノC₂₋₃アルキルアルコールなど）、酸基含有ジアミン（例えば、3, 4-ジアミノ安息香酸などのジアミノ芳香族カルボン酸、1, 3-フェニレンジアミン-4, 6-ジスルホン酸、2, 4-ジアミノトルエン-5-スルホン酸などのジアミノスルホン酸など）などが挙げられる。

【0050】

ヒドラジン、ヒドラジン誘導体としては、ヒドラジン、ヒドロキシル基含有ヒドラジン（2-ヒドラジノエタノールなどのヒドラジノC₂₋₃アルキルアルコールなど）、ジカルボン酸ヒドラジド〔脂肪族ジカルボン酸ヒドラジド（コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジドなどのC₄₋₂₀アルカンジカルボン酸ジヒドラジド）、芳香族ジカルボン酸ヒドラジド（イソフタル酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジドなどのC₆₋₁₀アレンジカルボン酸ヒドラジドなど〕などが挙げられる。これらの鎮伸長剤成分は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0051】

これら鎮伸長剤のうち、ガスバリア性の観点から、通常、炭素数8以下（C₂₋₈、特にC₂₋₆）の低分子量の鎮伸長剤、例えば、ジアミン（例えば、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのC₂₋₆アルキレンジアミン、2-アミノエチルアミノエタノール、キシリレンジアミンなど）、ヒドラジン、ヒドラジン誘導体（例えば、2-ヒドラジノエタノール、アジピン酸ジヒドラジドなど）が使用される。なお、鎮伸長剤は、必要に応じて3官能以上のポリアミン成分（ポリアミン、ポリヒドラジドなど）を併用することができる。

【0052】

なお、必要であれば、ポリウレタン樹脂の調製において、イソシアネート基に対する反応性基を有する化合物、例えば、酸無水物（例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸など）とイソシアネート基に対する反応性基を有する化合物（ジオールなどのジヒドロキシ化合物、ジアミンなど）との反応により生成するカルボキシル基を有する化合物、又はこれらのカルボキシル基を有する化合物を共重合して得られるオリゴエステルポリオール；オキシスルホン酸（例えば、2-オキシエタンスルホン酸、フェノールスルホン酸など）、スルホカルボン酸（例えば、スルホ安息香酸、スルホコハク酸、5-スルホイソフタル酸など）、アミノ基含有スルホン酸（例えば、スルファニル酸など）などのスルホン酸基を有する化合物、又はこれらのスルホン酸基を有する化合物を共重合して得られるオリゴエステルポリオール；イソシアネート基に対する反応性基を含むポリオキシC₂₋₄アルキレン化合物（例えば、エチレンオキシド単位を30重量%以上含有し、数平均分子量300～10,000程度の化合物など）又はこれらのポリオキシアルキレン化合物を共重合して得られるオリゴエステルエーテルポリオールなどを用いてもよい。

10

【0053】

ポリウレタン樹脂（i）が水に溶解した水溶液や、ポリウレタン樹脂（i）が水に分散した水性ディスパージョンを調製するため、ポリウレタン樹脂（i）の酸基は、中和剤又は塩基で中和されている。中和剤としては、慣用の塩基、例えば、有機塩基〔例えば、第3級アミン類（トリメチルアミン、トリエチルアミンなどのトリC₁₋₄アルキルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどのアルカノールアミン、モルホリンなどの複素環式アミンなど）〕、無機塩基〔アンモニア、アルカリ金属水酸化物（水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）、アルカリ土類金属水酸化物（水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなど）、アルカリ金属炭酸塩（炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなど）〕が挙げられる。これらの塩基は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

20

【0054】

特にガスバリア性の観点からは、揮発性塩基、例えば、トリエチルアミンなどのトリC₁₋₃アルキルアミン、ジメチルエタノールアミンなどのアルカノールアミン、アンモニアが好ましい。中和剤として揮発性塩基（アンモニア及びアミン類から選択された塩基など）を用いると、ポリアミン化合物（ii）によりポリウレタン樹脂（i）の架橋を促進でき、ガスバリア性を向上するのに有用である。

30

【0055】

なお、中和剤による中和度は、例えば、30～100%、好ましくは50～100%、特に75～100%程度であってもよい。

30

【0056】

水性ポリウレタン樹脂組成物は、通常、前記ポリウレタン樹脂、中和剤及び水性媒体とで構成されており、水性媒体としては、水、水溶性又は親水性溶媒（例えば、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；セロソルブ類；カルピトール類；アセトニトリルなどのニトリル類など）、又はこれらの混合溶媒が例示できる。水性媒体は、通常、水、又は水を主成分として含む水性溶媒である。

40

【0057】

ポリウレタン樹脂は、水性媒体に溶解した水溶液、又は水性媒体に分散した分散体のいずれの形態であってもよい。水性分散体において、分散粒子（ポリウレタン樹脂粒子）の粒子径は特に制限されず、例えば、平均粒子径20～500nm、好ましくは25～300nmさらに好ましくは30～200nm程度であってもよい。

【0058】

ポリウレタン樹脂又はその組成物の製造法は特に限定されず、ポリウレタン樹脂は、アセトン法、プレポリマー法など通常のポリウレタン樹脂の水性化技術を利用して調製でき

50

る。また、ウレタン化反応では必要に応じてアミン系触媒、錫系触媒、鉛系触媒などウレタン化触媒を使用してもよい。例えば、不活性溶媒（アセトンなどのケトン類、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトニトリルなどのニトリル類など）中、ポリイソシアネート化合物（A）とポリヒドロキシ酸（B）と必要によりポリオール成分（C）及び／又は鎖伸長剤成分（D）とを反応させることによりポリウレタン樹脂を調製できる。より具体的には、不活性有機溶媒（特に、親水性又は水溶性有機溶媒）中、ポリイソシアネート化合物（A）とポリヒドロキシ酸（B）とポリオール成分（C）とを反応させ、末端イソシアネート基を有するプレポリマーを生成させ、中和剤で中和して水性媒体に溶解又は分散した後、鎖伸長剤成分（D）を添加して反応させ、有機溶媒を除去することにより水性ポリウレタン樹脂を調製できる。

10

【0059】

なお、前記ポリイソシアネート化合物（A）と活性水素原子を有する各成分〔ポリヒドロキシ酸（B）、ポリオール成分（C）および鎖伸長剤成分（D）〕の総量との割合は、ガスバリア性および水性化を損なわない範囲で選択でき、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基1モルに対して、各成分（B）、（C）及び（D）の活性水素原子（又は活性水素原子を有する有機基）の総量0.5～1.5モル、好ましくは0.7～1.3モル、さらに好ましくは0.8～1.2モル程度である。また、活性水素原子を有する化合物（B）、（C）および（D）のうち、ポリヒドロキシ酸（B）のヒドロキシル基とポリオール成分（C）のヒドロキシル基との割合（モル比）は、前者／後者=100/0～5/95、好ましくは80/20～5/95、さらに好ましくは60/40～10/90程度である。ポリヒドロキシ酸（B）およびポリオール成分（C）の合計ヒドロキシル基と鎖伸長剤成分（D）の活性水素原子（特にアミノ基）との割合（モル比）は前者／後者=100/0～10/90、好ましくは100/0～25/75、さらに好ましくは95/5～40/60程度である。

20

【0060】

〔架橋剤〕

本発明では架橋剤としてのポリアミン化合物によりポリウレタン樹脂の酸基と結合させることにより、高いガスバリア性を発現させる。なお、ポリアミン化合物とポリウレタン樹脂の酸基との結合は、イオン結合（例えば、第三級アミノ基とカルボキシル基とのイオン結合など）であってもよく共有結合（例えば、アミド結合など）であってもよい。そのため、ポリアミン化合物としては、第1級アミノ基、第2級アミノ基および第3級アミノ基から選択された複数の塩基性窒素原子を有する種々のポリアミン類が使用できる。

30

【0061】

ポリアミン化合物としては、酸基と結合し、かつガスバリア性を向上できる限り種々の化合物が使用でき、通常、アミン価100～1900mgKOH/g、好ましくは150～1900mgKOH/g（例えば、200～1700mgKOH/g）、さらに好ましくは200～1900mgKOH/g（例えば、300～1500mgKOH/g）程度のポリアミンが使用でき、アミン価は300～1900mgKOH/g程度であってもよい。

40

【0062】

ポリアミン化合物としては、アルキレンジアミン類（エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミンなどのC₂₋₁₀アルキレンジアミンなど）、ヒドロキシル基含有ジアミン（前記鎖伸長剤の項で例示のアミノC₂₋₆アルキルアミノC₂₋₃アルキルアルコールなど）、ポリアルキレンポリアミン類（ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどのジ乃至テトラアルキレンポリアミンなど）、N-アルキル置換アルキレンジアミン類（N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-プロピレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサンジアミン、N,N-ジメチル-1,2-エチレンジアミン、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジ

50

アミンなど)、N-アルキル置換ポリアルキレンポリアミン類などの脂肪族ポリアミン類；イソホロンジアミン、メンセンジアミン、メタキシリレンジアミンの水素添加物、N-アミノエチルピペラジン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンなどの脂環族ポリアミン類；ジアミノベンゼン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族ポリアミン類；これらポリアミン化合物にアルキレンオキサイド(エチレンオキサイドEOやプロピレンオキサイドPOなどのC₂₋₄アルキレンオキサイド)が付加した付加体(1~6モル程度のアルキレンオキサイドが付加した付加体、例えば、エチレンジアミンEO4モル付加物、キシリレンジアミンEO4モル付加物など)などが例示できる。

10

【0063】

また、ポリアミン化合物(iii)としては、複数の塩基性窒素原子(アミノ基などの窒素原子を含む)を有するケイ素化合物(シランカップリング剤など)、例えば、2-[N-(2-アミノエチル)アミノ]エチルトリメトキシシラン、3-[N-(2-アミノエチル)アミノ]プロピルトリエトキシシランなどの[(2-アミノC₂₋₄アルキル)アミノC₁₋₄アルキル]トリC₁₋₂アルコキシシラン、これらのトリアルコキシシランに対応する[(アミノC₂₋₄アルキル)アミノC₂₋₄アルキル]C₁₋₄アルキルジC₁₋₂アルコキシランなども使用できる。

20

【0064】

さらに、ポリアミン化合物としては、変性ポリアミン化合物、例えば、ウレタン変性ポリアミン化合物としても使用できる。前記ウレタン変性ポリアミン化合物は、ポリイソシアネート化合物(例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのジイソシアネート又はその変性体)とアルコール性ポリアミン(ジメチルエタノールアミン、ジメチルプロパンオールアミンなどのヒドロキシル基含有第3級アミン(特にジアルキルC₂₋₄アルカノールアミン)など)とを付加反応させることにより調製できる。なお、ウレタン変性ポリアミン化合物の調製においては、前記例示のポリイソシアネート化合物(A)に限らず、ポリイソシアネート化合物(A)の変性体(二量体、三量体、アロファネート体、ビニレット体など)も使用できる。

20

【0065】

さらに、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミンなどのオリゴマーまたは高分子化合物なども用いることができる。

30

【0066】

これらのポリアミン化合物は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのポリアミン化合物のうち、短鎖脂肪族ポリアミン類(C₂₋₈アルキレンジアミン、アミノC₂₋₄アルキルアミノC₂₋₃アルキルアルコール、又はトリC₂₋₃アルキレンポリアミンなどのポリアミン類、これらのポリアミン類の窒素原子にメチル基が置換したアルキレンジアミン類又は又はトリC₂₋₃アルキレンポリアミン)、単環式ポリアミン類(ジアミノベンゼン、キシリレンジアミンなどのジアミン類)、これらポリアミン化合物にC₂₋₃アルキレンオキサイド1~4モルが付加した付加体、複数の塩基性窒素原子を有するケイ素化合物(シランカップリング剤など)、ウレタン変性ポリアミン化合物などが好ましい。

40

【0067】

さらに、これらのポリアミン化合物のうち好ましい化合物は、水性溶媒に可溶又は分散可能であり、特に水溶性又は水分散性である。さらに、中和剤よりも塩基性の高いポリアミンであるのが好ましい。特に、中和剤が前記揮発性塩基(アンモニアやアミン類)であるとき、塩基性の強いポリアミンを用いると、ポリウレタン樹脂(i)の酸基を中和する中和剤を遊離させ、ポリウレタン樹脂(i)の酸基とポリアミンとの結合を容易に実現できる。

【0068】

ポリウレタン樹脂(i)とポリアミン化合物(ii)との割合は、ガスバリア性を向上できる限り特に制限されず、酸基と塩基性窒素原子(アミノ基などの窒素原子)との当量比

50

として、例えば、10/1～0.1/1、好ましくは5/1～0.2/1、さらに好ましくは3/1～0.3/1（例えば、2/1～0.5/1）程度であってもよい。

【0069】

水性ポリウレタン樹脂組成物には、必要に応じてガスバリア性を損なわない範囲で、各種の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、シランカップリング剤、反応性硬化剤（水分散性（水溶性）ポリイソシアネート、水分散性（水溶性）カルボジイミド、水溶性エポキシ化合物、水分散性（水溶性）オキサソリドン化合物、水溶性アジリジン系化合物など）、安定剤（酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤など）、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、着色剤、フィラー、結晶核剤などが例示できる。

【0070】

シランカップリング剤としては、加水分解性アルコキシシラン化合物、例えば、ハロゲン含有アルコキシシラン（クロロトリエトキシシランなどのクロロトリC₁₋₂アルコキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシランなどのクロロC₂₋₄アルキルトリC₁₋₂アルコキシシランなど）、エポキシ基含有アルコキシシラン〔2-グリシジルオキシエチルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランなどのグリシジルオキシC₂₋₄アルキルトリC₁₋₂アルコキシシラン、これらのトリアルコキシシランに対応するグリシジルオキシジC₂₋₄アルキルジC₁₋₂アルコキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシランなどの（エポキシシクロアルキル）C₂₋₄アルキルトリC₁₋₂アルコキシシランなど〕、アミノ基含有アルコキシシラン〔2-アミノエチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノC₂₋₄アルキルトリC₁₋₂アルコキシシラン、これらのトリアルコキシシランに対応するアミノC₂₋₄アルキルC₂₋₄アルキルジC₁₋₂アルコキシシラン、メルカプト基含有アルコキシシラン（2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプトC₂₋₄アルキルトリC₁₋₂アルコキシシラン、これらのトリアルコキシシランに対応するメルカプトジC₂₋₄アルキルC₁₋₄アルキルジC₁₋₂アルコキシシランなど）、ビニル基又はエチレン性不飽和結合基を有するアルコキシシラン（ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニルトリC₁₋₂アルコキシシラン、2-(メタ)アクリロキシエチルトリメトキシシラン、2-(メタ)アクリロキシエチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシランなどの（メタ）アクリロキシC₂₋₄アルキルトリC₁₋₂アルコキシシラン、これらのトリアルコキシシランに対応する（メタ）アクリロキシC₂₋₄アルキルC₁₋₂アルキルジC₁₋₂アルコキシシランなど）などが例示できる。シランカップリング剤としては、前記ポリアミン化合物の項で記載した複数の塩基性窒素原子を有するケイ素化合物も含まれる。これらのシランカップリング剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0071】

シランカップリング剤の割合は、ポリウレタン樹脂100重量部に対して、30重量部以下（例えば、0.1～30重量部）、好ましくは0.5～20重量部、さらに好ましくは1～10重量部程度である。

【0072】

さらに水性ポリウレタン樹脂組成物は、ガスバリア性を損なわない範囲で、必要に応じて反応性硬化剤を含んでもよい。反応性硬化剤は、水分散性又は水溶性であり、例えば、ポリイソシアネート化合物、ポリカルボジイミド化合物、ポリエポキシ化合物、ポリオキサゾリン化合物、及び／又はアジリジン系化合物などが用いられる。これらの反応性硬化剤は、水性ポリウレタン樹脂組成物中のカルボキシル基や水酸基、アミノ基などの反応性活性部位に対して化学的に反応するため、基材フィルムへの密着性、耐水性、耐ボイル・レトルト性などを向上させることができる。このような点から、反応性硬化剤を用いるのが有利である。

【0073】

前記反応性硬化剤の割合は、ポリウレタン樹脂100重量部に対して、30重量部以下（例えば0.1～30重量部）、好ましくは0.5～20重量部、さらに好ましくは1～10重量部程度である。

【0074】

また、膨潤性無機層状化合物は、さらにガスバリア性を向上させるのに有効である。水性溶媒に溶解又は分散した組成物では、その溶媒で膨潤される無機層状化合物を用いることにより、膨潤した無機化合物の層間にポリウレタン樹脂やポリアミン化合物が侵入又は浸透し、ガスバリア性を向上させる。従って、水性ポリウレタン樹脂組成物は、膨潤性無機層状化合物（水膨潤性の無機層状化合物）と組み合わせるのが有利である。

【0075】

無機層状化合物としては、含水ケイ酸塩（フィロケイ酸塩鉱物など）、例えば、カオリナイト族粘土鉱物（ハロイサイト、カオリナイト、エンデライト、ディックサイト、ナクライトなど）、アンチゴライト族粘土鉱物（アンチゴライト、クリソタイルなど）、スメクタイト族粘土鉱物（モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイトなど）、バーミキュライト族粘土鉱物（バーミキュライトなど）、雲母又はマイカ族粘土鉱物（白雲母、金雲母などの雲母、マーガライト、テトラシリリックマイカ、テニオライトなど）などが例示できる。これら粘土鉱物は天然粘土鉱物であってもよく合成粘土鉱物であってもよい。膨潤性無機層状化合物は単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。これらの無機層状化合物のうち、スメクタイト族粘土鉱物（モンモリロナイトなど）、マイカ族粘土鉱物（水膨潤性雲母など）が特に好ましい。

【0076】

膨潤性無機層状化合物の平均粒径は、通常、10μm以下（例えば、50nm～5μm）、好ましくは100nm～3μm程度であってもよい。膨潤性無機層状化合物のアスペクト比は、例えば、50～5000、好ましくは100～3000、さらに好ましくは200～2000程度であってもよい。

【0077】

膨潤性無機層状化合物の割合は、固体分換算で、ポリウレタン樹脂(i)100重量部に対して、1～200重量部、好ましくは3～100重量部、さらに好ましくは5～50重量部程度である。

【0078】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、基材（木材、紙、布帛、金属、ガラスなどのセラミックス、プラスチックなど）に対する密着性およびガスバリア性が高いので、種々のコーティング剤用水性樹脂又はその組成物として有用であり、例えば、塗料、印刷インキ、コーティング剤などとして利用できる。特に、水性組成物であっても高いガスバリア性を示すため、バリア性樹脂成形体を形成するのに有用であり、例えば、水性ポリウレタン樹脂組成物は単独でフィルム成形品として用いてもよい。好ましい形態では、水性ポリウレタン樹脂組成物は、フィルムや容器などの基材に対して高いガスバリア性を付与するためのガスバリア性コーティング剤として有用である。特に、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物（水溶液あるいは水分散体）は、基材フィルムの少なくとも片面に、ポリウレタン樹脂組成物で構成された被覆層が積層された積層フィルム（又は積層体）を形成するのに適している。

【0079】

積層フィルム（積層体）の基材フィルムとしては、通常、熱可塑性樹脂で構成されたフィルムが使用される。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体などのポリC₂₋₁₀オレフィン系樹脂など）、ポリエステル系樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど）、ポリアミド系樹脂（例えば、ナイロン6、ナイロン66の脂肪族系ポリアミド、ポリメタキシリレンアジパミドなどの芳香族ポリアミドなど）、ビニル系樹脂（例えば、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、

ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体など)、アクリル系樹脂(例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルなどの(メタ)アクリル系単量体の単独又は共重合体)、セロファンなどが例示できる。これらの樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0080】

基材フィルムとしては、単一の樹脂で構成された単層フィルムや複数の樹脂を用いた単層又は積層フィルムが使用できる。また、基材としては、これらの樹脂を他の基材(金属、木材、紙、セラミックスなど)に積層した積層基材を使用してもよい。

【0081】

好みの基材フィルムとしては、ポリオレフィン系樹脂フィルム(特にポリプロピレンフィルムなど)、ポリエステル系樹脂フィルム(特にポリエチレンテレフタレート系樹脂フィルム)、ポリアミド系樹脂フィルム(特にナイロンフィルム)が例示できる。

【0082】

このような基材フィルムは、未延伸フィルムであってもよく、一軸又は二軸延伸配向フィルムであってもよく、表面処理(コロナ放電処理など)やアンカーコート又はアンダーコート処理したフィルムであってもよい。さらに、基材フィルムは複数の樹脂や金属などを積層した積層フィルムであってもよい。特に、前記樹脂組成物を基材フィルムのアンカーコート剤又アンダーコート剤として用い、アルミニウムなどの金属、アルミナ、シリカなどの金属酸化物の無機質層を、蒸着やスパッタリングなどで積層した複合フィルムや、基材フィルムに形成された前記金属や金属酸化物の無機質層を前記樹脂組成物でトップコート又はオーバーコートした複合フィルムでは、ガスバリア性をより一層向上させることができる。無機蒸着層の厚みは、例えば、100～3000オングストローム(10～300nm)、好みは200～2000オングストローム(20～200nm)、さらに好みは300～1500オングストローム(30～150nm)程度であってもよい。

【0083】

基材フィルムの厚みは、1～200μm、好みは5～120μm、さらに好みは10～100μm程度である。

【0084】

水性ポリウレタン樹脂組成物を含む塗布層(乾燥後の塗布層)の厚みは、例えば、0.1～50μm、好みは0.2～30μm、さらに好みは0.5～10μm(例えば、1～8μm)程度であり、通常、1～5μm程度である。

【0085】

基材フィルムなどへの積層方法は特に制限されず、例えば、グラビアコート法、リバースコート法、ロールコート法、バーコート法、スプレーコート法、エアナイフコート法、ディッピング法などの慣用の方法が採用でき、これらを適当に組み合わせて積層することもできる。水性ポリウレタン樹脂組成物を基材に塗布又は積層した後、乾燥工程で溶媒を除去して製膜することにより積層フィルム(又は積層体)を形成できる。

【0086】

なお、水性ポリウレタン樹脂組成物を基材プラスチックフィルムへ積層した後、少なくとも一方向に延伸することにより、延伸効果による結晶化度を向上させてガスバリア性を向上することもできる。

【0087】

また、水性ポリウレタン樹脂組成物は、種々の態様で使用でき、例えば、複合フィルムにおいて、複合フィルムの表面層を構成するためのオーバーコート剤や、基材フィルム層と樹脂層との間や複数の樹脂層の間に介在するアンカーコート剤としてコーティングしてもよい。さらに、ポリウレタン樹脂自身が接着力を有する場合は接着剤としてコーティングしてもよい。

【産業上の利用可能性】

【0088】

本発明では、環境を汚染する塩素系化合物や揮発性有機化合物を使用することなく、ガスバリア性の高い水性ポリウレタン樹脂組成物およびこれを積層したガスバリア性積層体を得ることができる。また、水性ポリウレタン樹脂組成物はプラスチックや金属酸化物の積層された基材フィルムに対して、密着性が優れ、印刷や接着などの加工適性に優れているため、各種包装材料や成形材料などの種々の分野に利用することができる。

【実施例】

【0089】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によつて限定されるものではない。

【0090】

製造例1 (ポリウレタン樹脂A)

m X D I (メタキシリレンジイソシアネート) 45.5 g、水添X D I (1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン) 93.9 g、エチレングリコール 24.8 g、ジメチロールプロピオン酸 13.4 g 及び溶剤としてメチルエチルケトン 80.2 g を混合し、窒素雰囲気下 70°C で 5 時間反応させた。次いで、このカルボキシル基含有ウレタンプレポリマー溶液を 40°C でトリエチルアミン 9.6 g にて中和した。このポリウレタンプレポリマー溶液を 624.8 g の水にホモディスパーにより分散させ、2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノール 21.1 g で鎖伸長反応を行い、メチルエチルケトンを留去することにより、固体分 25 重量%、平均粒子径 90 nm の分散型ポリウレタン樹脂 A を得た。この樹脂の酸価は 26.9 mg KOH/g、ウレタン基濃度及びウレア基濃度の合計は 39.6 重量% である。

【0091】

製造例2 (ポリウレタン樹脂B)

水添X D I (1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン) 145.7 g、エチレングリコール 24.2 g、ジメチロールプロピオン酸 14.8 g 及び溶剤としてアセトン 83.6 g を混合し、窒素雰囲気下 55°C で 6 時間反応させた。次いで、このカルボキシル基含有ウレタンプレポリマー溶液を 40°C でトリエチルアミン 10.6 g にて中和させた。このポリウレタンプレポリマー溶液 278.9 g を水 655.8 g にホモディスパーにより分散させ、2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノール 23.4 g で鎖伸長反応を行い、アセトンを留去することにより、固体分 25 重量%、平均粒子径 110 nm の分散型ポリウレタン樹脂 B を得た。この樹脂の酸価は 28.2 mg KOH/g、ウレタン基濃度及びウレア基濃度の合計は 38.9 重量% である。

【0092】

製造例3 (ポリウレタン樹脂C)

m X D I (メタキシリレンジイソシアネート) 47.1 g、イソホロンジイソシアネート 111.1 g、エチレングリコール 21.7 g、ジメチロールプロピオン酸 20.1 g 及び溶剤としてメチルエチルケトン 91.9 g を混合し、窒素雰囲気下 70°C で 5 時間反応させた。次いで、このカルボキシル基含有ウレタンプレポリマー溶液を 40°C でトリエチルアミン 14.4 g にて中和させた。このポリウレタンプレポリマー溶液 306.3 g を水 713.5 g にホモディスパーにより分散させ、2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノール 23.4 g で鎖伸長反応を行い、メチルエチルケトンを留去することにより、固体分 25 重量%、平均粒子径 85 nm の分散型ポリウレタン樹脂 C を得た。この樹脂の酸価は 35.4 mg KOH/g、ウレタン基濃度及びウレア基濃度の合計は 35.8 重量% である。

【0093】

製造例4 (ポリウレタン樹脂D)

水添X D I (1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン) 135.9 g、エチレングリコール 24.2 g、ジメチロールブタン酸 16.3 g 及び溶剤としてアセトニトリル 80.1 g を混合し、窒素雰囲気下 70°C で 4 時間反応させた。次いで、このカルボキシル基含有ウレタンプレポリマー溶液を 40°C でトリエチルアミン 10.6 g にて

10

20

30

40

50

中和させた。このポリウレタンプレポリマー溶液 267.1 g を、655.1 g の水にホモディスパーにより分散させ、アジピン酸ジヒドラジド 31.4 g で鎖伸長反応を行い、アセトニトリルを留去することにより、固形分 25 重量%、平均粒子径 100 nm の水分散型ポリウレタン樹脂 D を得た。この樹脂の酸価は 28.3 mg KOH/g、ウレタン基濃度及びウレア基濃度の合計は 36.6 重量% である。

【0094】

製造例 5 (ポリウレタン樹脂 E (低酸価タイプ))

XDI (キシリレンジイソシアネート) 55.9 g、水添 XDI (1,3-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン) 115.3 g、エチレングリコール 34.8 g、ジメチロールプロピオン酸 10.1 g 及び溶剤としてメチルエチルケトン 95.8 g を混合し、窒素雰囲気下 70 °C で 5 時間反応させた。ついでこのカルボキシル基含有ウレタンプレポリマー溶液を 40 °C でトリエチルアミン 7.4 g にて中和させた。このポリウレタンプレポリマー溶液を 750.0 g の水にホモディスパーにより分散させ、2-[(2-アミノエチル) アミノ] エタノール 26.5 g で鎖伸長反応を行い、メチルエチルケトンを留去することにより、固形分 25 重量%、平均粒子径 68 nm の水分散型ポリウレタン樹脂 E を得た。この樹脂の酸価は 16.8 mg KOH/g、ウレタン基濃度及びウレア基濃度の合計は 41.8 重量% である。

【0095】

製造例 6 (ウレタン変性ポリアミン化合物 A)

水添 XDI (1,3-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン) 97.1 g、ジメチルエタノールアミン 93.6 g を滴下して混合し、窒素雰囲気下 60 °C で 2 時間反応させて、ウレタン変性ポリアミン化合物 A を得た。このアミン化合物のアミン価は 309 mg KOH/g であった。

【0096】

製造例 7 (ウレタン変性ポリアミン化合物 B)

三井武田ケミカル (株) 製のタケネート D-170HN (ヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート/トリマー) 186 g に、ジメチルエタノールアミン 93.6 g を滴下して混合し、窒素雰囲気下 60 °C で 2 時間反応させて、ウレタン変性ポリアミン化合物 B を得た。このアミン化合物のアミン価は 211 mg KOH/g であった。

【0097】

(ポリアミン化合物)

ポリアミン化合物 (ii) として、下記化合物を用いた。

【0098】

エチレンジアミン (EDA、アミン価 1867 mg KOH/g)

2-[(2-アミノエチル) アミノ] エタノール (AEEA、アミン価 1077 mg KOH/g)

エチレンジアミンにエチレンオキサイド 4 モルが付加した付加体 (EDA-E04、アミン価 468 mg KOH/g)

メタキシリレンジアミン (mXDA、アミン価 824 mg KOH/g)

メタキシリレンジアミンにエチレンオキサイド 4 モルが付加した付加体 (mXDA-E04、アミン価 349 mg KOH/g)

γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン (AEAPS、アミン価 544 mg KOH/g)。

【0099】

実施例 1 ~ 17

前記ポリウレタン樹脂 A ~ E と、ポリアミン化合物 (前記ウレタン変性ポリアミン化合物 A、B を含む) を表 1 に示す重量割合で混合した後、基材フィルムに塗布し、110 °C で 30 秒乾燥し、それぞれ積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの酸素ガスバリア性を酸素透過度測定装置 (モダンコントロール社製、MOCON OXTRAN 10/50 A) を用い、20 °C および 50 % RH と、20 °C および 80 % RH との雰囲気下の条件

でそれぞれ測定した。なお、基材フィルムとして、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（厚み15μm、PET）、二軸延伸ナイロン（厚み25μm、NY）を用いた。塗布量とともに結果を表1および表2に示す。

【0100】

比較例1～4

ポリアミン化合物を添加することなく、前記ポリウレタン樹脂A～Dをそれぞれ基材フィルムに塗布する以外、実施例と同様にして積層フィルムを得た。塗布量とともに結果を表2に示す。

【0101】

比較例5～6

基材フィルムの酸素透過度を上記と同様にして測定を行った。結果を表2に示す。

【0102】

【表1】

	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
【ポリウレタン樹脂】											
ポリウレタン樹脂A	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
ポリウレタン樹脂B											
ポリウレタン樹脂C											
ポリウレタン樹脂D											
ポリウレタン樹脂E											
【ポリアミン化合物】											
EDA (エチレンジアミン)	0.361										
AEEA	0.625										
EDA-EO4		1.44									
mXDA		0.817									
mXDA-EO4		1.93									
AEAPS			1.24								
ウレタン変性ポリアミン化合物A				2.18							
ウレタン変性ポリアミン化合物B					3.19						
当量比 (酸基/塩基性窒素原子)	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	
基材フィルム	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	
塗布量 (g/m ²)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
酸素透過度 (cc/m ² ·day)											
20°C×50%RH	12	10	11	8	9	7	8	7	12	11	
20°C×80%RH	26	23	26	18	21	17	20	17	27	25	

【0103】

【表2】

	実施例						比較例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
【ポリウレタン樹脂】												
ポリウレタン樹脂A							100					
ポリウレタン樹脂B	100	100					100					
ポリウレタン樹脂C					100	100						
ポリウレタン樹脂D							100					
ポリウレタン樹脂E			100									
【ポリアミン化合物】												
EDA (エチレンジアミン)												
AEEA												
EDA-EO4												
mXDA												
mXDA-EO4												
AEAPS												
ウレタン変性ポリアミン化合物A	2.28		1.36	1.43			2.29					
ウレタン変性ポリアミン化合物B	3.35						2.10					
当量比 (酸基/塩基性窒素原子)	1/1	1/1	1/1	2/1	2/1	1/1						
基材フィルム	PET	PET	NY	NY	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	NY
塗布量 (g/m ²)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—
酸素透過度 (cc/m ² ·day)												
20°C×50%RH	1.0	9	8	1.0	9	8	1.6	2.0	1.7	1.6	1.50	5.0
20°C×80%RH	2.3	2.1	1.9	2.4	2.2	1.7	3.5	4.2	3.5	3.0	1.50	1.20

【0104】

表1および表2から明らかなように、比較例に比べ、実施例では高いガスバリア性を示

すと共に高湿度環境下でもガスバリア性が高い。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 175/04

C 0 9 D 175/04

F ターム(参考) 4F100 AA01A AH03A AH07A AK01B AK42 AK48 AK51A AT00B BA02 CA30A
CC00A EH46 EJ38 JB07 JD02 JD03 JD04 YY00A
4J002 BQ002 CK021 EN036 EN046 EN076 EN086 EX036 FA010 FD010 FD146
GF00 GH01
4J034 BA02 BA06 CA04 CA22 CA31 CB03 CB04 CC01 CC03 CC12
CE01 CE03 HA01 HA07 HC01 HC03 HC12 HC13 HC17 HC18
HC52 HC61 HC64 HC71 RA07
4J038 DG001 DG051 DG271 DG281 DJ012 GA06 GA08 GA13 JB01 JB04
JB07 JB17 MA08 MA10 NA08 PB04